



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **05036314 A**(43) Date of publication of application: **12 . 02 . 93**

(51) Int. Cl. **H01B 13/00**  
**C09D 11/00**  
**G09F 9/30**  
**H05B 33/28**

(21) Application number: **03191910**(22) Date of filing: **31 . 07 . 91**(71) Applicant: **SUMITOMO METAL MINING CO  
LTD TOHOKU KAKO KK**(72) Inventor: **YUKINOBU MASAYA  
CHIKUI YASUO****(54) FORMATION OF TRANSPARENT CONDUCTIVE  
FILM****(57) Abstract**

**PURPOSE:** To improve the optical characteristics and electric characteristics by printing electron beam-setting ink including indium-tin oxide fine grains on a resin film, and applying a solvent eliminating process, a rolling process, and an electron beam setting process to it.

**CONSTITUTION:** Ink formed of ultra-fine grains of indium-tin oxide(ITO) to be paste is rolled by a roll to increase the density of the ITO fine grains, so generation of voids in a conductive film formed of

these can be restricted. The surface of the conductive film is formed flat, so both the optical characteristics and the electric characteristics of the transparent conductive film can be improved. In addition, by using the electron beam-setting ink, the density of the ITO fine grains can be increased effectively if a linear pressure of the roll at the time of a rolling process is set relatively low in the rolling process before the ink is hardened by an electron beam. By setting a volume inclusion factor of the ITO fine grains in solid components in the electron beam-setting ink at 50-80%, the electric characteristics and the optical characteristics can be improved.

**COPYRIGHT:** (C)1993,JPO&Japio

特開平5-36314

(43) 公開日 平成5年(1993)2月12日

(51) Int. Cl. <sup>a</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H01B 13/00	503	B 7244-5G		
C09D 11/00	PSV	7415-4J		
G09F 9/30	335	7926-5G		
H05B 33/28		8815-3K		

審査請求 未請求 請求項の数2 (全6頁)

(21) 出願番号	特願平3-191910	(71) 出願人	000183303 住友金属鉱山株式会社 東京都港区新橋5丁目11番3号
(22) 出願日	平成3年(1991)7月31日	(71) 出願人	000221959 東北化工株式会社 宮城県仙台市太白区郡山6丁目7番1号
		(72) 発明者	行延 雅也 愛媛県新居浜市王子町1-7
		(72) 発明者	筑井 泰夫 栃木県那須郡南那須町田野倉17
		(74) 代理人	弁理士 篠原 泰司 (外1名)

(54) 【発明の名称】 透明導電膜の成膜方法

(57) 【要約】

【目的】 特に透明導電膜の光学的特性及び電気的特性を向上させることができるようにした透明導電膜の成膜方法を提供することである。

【構成】 インジウム錫酸化物微粒子を含む電子線硬化型インクを樹脂フィルム上に印刷後、乾燥によって脱溶剤処理を施し、更にスチールロールによる圧延処理後、電子線硬化処理を施すことにより上記樹脂フィルム上に透明導電膜を形成することを持徴とする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 インジウム錫酸化物微粒子を含む電子線硬化型インクを樹脂フィルム上に印刷後、乾燥によって脱溶剤処理を施し、更にスチールロールによる圧延処理後、電子線硬化処理を施すことにより上記樹脂フィルム上に透明導電膜を形成する透明導電膜の成膜方法。

【請求項2】 上記電子線硬化型インクの固形成分中の上記インジウム錫酸化物微粒子の体積含有率が50～80パーセントであることを特徴とする請求項1に記載の透明導電膜の成膜方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、各種のディスプレイ装置等において透明電極や帯電防止フィルムなどに用いられる特にインジウム錫酸化物（以下、ITOという）透明導電膜を形成するための方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、情報表示機器において液晶ディスプレイやエレクトロ・ルミネッセンスディスプレイ等のフラット型ディスプレイ装置が広く用いられている。そしてこの種のディスプレイでは、表示素子の電極又は回路電極に透明導電膜が使用されるが、かかる透明導電膜には、抵抗値が小さく且つ透明性が良好であることから特にITO透明導電膜が好適である。

【0003】 ITO透明導電膜を形成する場合、ITO粒子をターゲットとしてスパッタリングを行うことにより基板上に透明導電膜を蒸着する方法があるが、この方法で使用する装置は高価であり、大きな蒸着面積の成膜加工には適していない。又、成膜後更にエッチングによってパターン成形加工を行う必要がある等の問題があった。そこでITO微粒子粉を用いたインクを塗布又は印刷することによりITO透明導電膜を形成する方法が開発されてきている。そしてこの方法はITO微粒子粉を樹脂と溶剤とに混ぜ合わせて均一に分散せしめることによりペーストを形成し、該ペーストを基板上に印刷してから乾燥するという成膜方法である（以下、単に塗布法という）。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記塗布法により形成される導電膜の導電原理はITO微粒子相互の接近作用によって行われるものであるため、前記蒸着による方法に比べて導電膜の電気的抵抗値が大きくなってしまいうので問題になっていた。又、導電膜の膜厚が厚くなる（1～3 $\mu$ m）上、導電膜表面の凹凸や導電膜内部のボイド（空隙）等の原因で光の散乱が発生して導電膜の全光線透過率やヘーズ値（曇の程度を表す数値）が悪化するという問題があった。このためかかる塗布法により形成された導電膜は帯電防止用等の比較的グレードが低い用途以外では実用化されていない。

【0005】 本発明はかかる実情に鑑み、この種透明導

電膜の光学的特性及び電気的特性を向上させることができるようにした透明導電膜の成膜方法を提供することを目的とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明による透明導電膜の成膜方法は、ITO微粒子を含む電子線硬化型インクを樹脂フィルム上に印刷後、乾燥によって脱溶剤処理を施し、更にスチールロールによる圧延処理後、電子線硬化処理を施すことにより行われる。

【0007】 更に、本発明方法において、上記電子線硬化型インクの固形成分中の上記ITO微粒子の体積含有率が50～80%である。

## 【0008】

【作用】 本発明によれば、先ず透明導電膜を形成すべきITOの超微粒子粉を用いてペースト状に形成したインクをロールによって圧延することにより、ITO微粒子を緻密化し、これにより形成された導電膜内のボイドの発生を抑制することができる。又、かかるロールによる圧延処理を行うことにより導電膜表面を平滑にし、この結果、透明導電膜の光学的特性及び電気的特性の双方を向上させることができる。電子線硬化型インクを使用することにより、該インクを電子線によって硬化せしめる前に行われる上記圧延処理においてはかかる電子線硬化型インクが未だ硬化していない状態にあるため、圧延処理時のロールの線圧力を比較的強く設定しても有効にITO微粒子の緻密化を図ることができる。

【0009】 更に本発明によれば、基板に塗布される電子線硬化型インクの固形成分中のITO粒子の体積含有率を特に50～80%に設定したことにより、導電膜の電気的特性及び光学的特性を有効且つ大幅に向上させることができる。即ち上記圧延処理を行う際に緻密化されるITO粒子間の空隙を埋め尽くすだけの樹脂を必要とするが、この場合、ITO粒子の電が多過ぎると樹脂がかかる空隙を完全に埋めることができず、従ってボイドが発生して光線透過率及びヘーズ値が悪くなる上に、所謂、ポーラスな導電膜になってしまいその強度が低下する。一方、ITO粒子の量が少な過ぎるとかかるITO粒子よりも過剰に存在する樹脂によってITO粒子同士

の相互接近が妨げられ、この場合には導電膜の光学的特性は良好であっても電気的特性を向上させることはできない。従って、インクの固形成分中の樹脂とITO粒子との含有割合を最適にする必要があるが、本発明方法においては、ITO粒子の体積含有率が上記のように50～80%に設定されている。

## 【0010】

【実施例】 以下、本発明による透明導電膜の成膜方法の一実施例を詳細に説明する。先ず基板である樹脂フィルム上に塗布すべき電子線硬化型インクの構成成分であるITOの超微粒子粉は、その平均粒径0.03 $\mu$ mのものを用いる。そしてかかるITO超微粒子粉を、オリゴ

マー及びモノマーから成る電子線硬化型樹脂と混ぜ合わせ、これら双方を合わせた重量に対して20%の溶剤を添加して分散処理を行うことにより、電子線硬化型インクが形成される。

【0011】上記オリゴマーとしての2官能基ウレタンアクリレートもしくは2官能基エポキシアクリレートと上記モノマーとしての3官能基アクリレート（例えばトリメチロールプロパントリアクリレート）との重量比は60:40程度に設定される。かかる電子線硬化型インクの固形成分（樹脂成分、ITO粒子、添加剤等）中のITO粒子の体積含有率50~80%程度であることが好ましいが、ここではウレタンアクリレート系インクについては50%、60%及び75%、また、エポキシアクリレート系については60%となるように合計4種類のインクを形成した。

【0012】次に、上記4種類の電子線硬化型インクのそれぞれをスクリーン印刷法により基板樹脂フィルムのPETフィルム（厚さ100 $\mu$ mで、密着性を良好にするためにプライマー処理が施されている）上に印刷し、この後、赤外線加熱により80 $^{\circ}$ Cの温度で30分間乾燥せしめられる。そしてこの乾燥によって、電子線硬化型インク中に含まれている上記溶剤は揮発せしめられるが、この時点では電子線硬化型インクの他の成分であるオリゴマー及びモノマーが液状であるためPETフィルム上に膜は未だ硬化してはいない。尚、上記4種類の電子線硬化型インクのいずれの場合も12cm $\times$ 15cm程度の広さの印刷領域を形成して行ったが、塗膜の厚さはウレタンアクリレート系インクではおよそ3 $\mu$ m、またエポキシアクリレート系インクではおよそ5 $\mu$ mであった。尚、これらの塗膜厚さの違いは、使用するインクの粘度の相違に起因している。

【0013】更に、基板樹脂フィルム上に上記スクリーン印刷法によって塗布されたインクはスチールロールによって圧延処理されるが、この圧延処理においてはその表面がハードクロムメッキされた直径150mmの2本のスチールロールを使用し、その処理スピードが略10cm/秒となるように該スチールロールの回転速度を設定した。又、このスチールロールによる圧延処理を行う場合、スチールロールの線圧力は200kgf/cm以上であれば、必要且つ十分である。ここで、かかる線圧力が高過ぎると基板樹脂フィルムに機械的歪みを生じてしまうが、本発明ではかかる歪みが生じないように設定されている。これは使用される基板樹脂フィルムの種類、材質及び厚さ等により、本実施例では上記設定値が好ましい。そして線圧力の上限は1000kgf/cm以下が好ましい。

【0014】上記スチールロールによる圧延処理後、本実施例のインクに対してはアルゴン等の不活性ガス雰囲気中で電子線硬化処理が行われる。即ち、基板樹脂フィルム上に塗布されている電子線硬化型インクに対して、

電子線の加速電圧175kVで照射線量10~40Mradの電子線が照射される。ここで上記のように不活性ガスを用いるのは、例えば空気中で電子線処理を行った場合には空気中の酸素が、生じたラジカルを消費してしまう所謂、酸素禁止作用により重合反応が阻害されてしまうのを防ぐためである。

【0015】本発明による透明導電膜の成膜方法は上記のように構成されているから、先ず上記スチールロールによる圧延処理を行うことにより、形成されたITO透明導電膜の光学的特性を著しく向上させることができる。即ち、この圧延処理を施す前の状態の塗膜の全光線透過率は高々60%程度に過ぎなかったが圧延処理後は80%程度にまで達し、又、導電膜のヘーズ値は20%程度であったものが10%程度に向上した。この圧延処理におけるスチールロールの線圧力は大きい程かかる効果も大きくなる。

【0016】一方、圧延処理を施される電子線硬化型インクは通常、0~20%の溶剤を含んでいるが、基板樹脂フィルム上に印刷・乾燥後に脱溶剤処理が行われた後でも液状のオリゴマー及びモノマーが存在しているために硬化していない。従ってこのような状態で圧延処理が行われるので、スチールロールの線圧力を比較的強く設定しても塗膜は容易且つ有効に圧延せしめられITO粒子を容易に緻密化することができる。そしてこれにより導電膜表面が平滑化され、この点でも光学的特性を向上させることができるが、一般の熱可塑性樹脂を用いてインクを形成した場合には塗膜の圧延処理時に500kgf/cm以上の高い線圧力が必要になるのに比べて線圧力を低く設定することができるという利点がある。このように線圧力を低くすることにより基板樹脂フィルムの歪みの発生をなくすることができる。

【0017】又、かかるスチールロールによる圧延処理によりITO透明導電膜の電気的特性も向上させることができる。即ち、この圧延処理を施さずに電子線硬化させると塗膜の表面抵抗は10~20k $\Omega$ /□にまで達するが、圧延処理後に電子線硬化させると200~600 $\Omega$ /□に低下する。

【0018】次に本発明により形成されたITO透明導電膜の光学的特性及び電気的特性についての測定結果を図1乃至図5を参照して説明する。尚、これらの測定を行うに際してITO粒子の平均粒径は米国カウンタークローム社製のQuantasorb QS-10により、又、透明導電膜の全光線透過率及びヘーズ値は基板であるPETフィルムと一緒にスガ試験機株式会社製の直読ヘーズコンピュータHGM-ZDPにより、更に表面抵抗は上記PETフィルムを50mm $\times$ 50mmの寸法に切り出した後三菱油化製のローレスタMCP-T400によりそれぞれ測定した。

【0019】図1は、ITO粒子の体積含有率を60%にしたウレタンアクリレート系の電子線硬化型インクを

用いて、スチールロールによるロール線圧力を変化させて形成された電子線硬化処理後のITO透明導電膜の表面抵抗値及び光学的特性（全光線透過率、ヘーズ値）についての測定結果を示している。この測定結果によれば、ロール線圧力が200kgf/cm以上で500オーム/cm以下の表面抵抗と良好な光学特性とが得られた。

【0020】図2は圧延処理時の線圧力400kgf/cmにおいてITO粒子の体積含有率50%、60%及び75%の3種類のウレタンアクリレート系の電子線硬化型インクを用いて形成した電子線硬化処理後のITO透明導電膜の光学的特性及び電気的特性の測定結果を示している。図から明らかなようにいずれの電子線硬化型インクの場合にも良好な膜特性になっているが、この測定結果よりITO粒子の体積含有率は50~80%程度の範囲が光学的特性及び電気的特性を向上させる上で特に好ましい。

【0021】図3及び図4は、電子線の照射線量を変えた場合のITO透明導電膜の表面抵抗及び光学特性（全光線透過率、ヘーズ値）についての測定結果を、ウレタンアクリレート系インク及びエポキシアクリレート系インクのそれぞれについて示したものである。図3及び図4から明らかなように、ITO膜の膜物性は電子線の照射量には大きく影響を受けず、10Mrad以上あれば充分である。そしてこの10Mrad以上の電子線によって硬化せしめた膜は塗膜をメチルエチルケトンを含ませた布で20回擦っても膜に剥離が生じなかった。また、図3及び図4によれば、ウレタンアクリレート系インクは光学特性に優れており、一方、エポキシアクリレート系インクは電気的特性に優れていることが分かるが、このことからウレタンアクリレート系インク及びエポキシアクリレート系インクの混合割合を適宜調整することにより光学特性及び電気的特性について所望の特性

を有するように透明導電膜を成膜することができる。

【0022】更に図5は電子線硬化せしめられたウレタンアクリレート系及びエポキシアクリレート系のITO透明導電膜の経時変化の例を示しており、この例では20Mradの電子線量での硬化により、ウレタンアクリレート系の場合は表面抵抗が400オーム/cm弱まで低下するが、その後は次第に増加して十数日後にほぼ安定し、また、エポキシアクリレート系の場合は硬化後、表面抵抗の変化が殆どない。

【0023】

【発明の効果】上述したように、本発明方法によれば電子線硬化型樹脂の選択により、この種導電膜の電気的特性及び光学的特性を適宜調整することができ、特に表面抵抗500オーム/cm以下、或いは全光線透過率約80%及びヘーズ値10%以下である耐溶剤性に優れたITO透明導電膜を形成することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明方法により形成したウレタンアクリレート系ITO透明導電膜の電気的特性及び光学特性とロール線圧力との関係を示すグラフである。

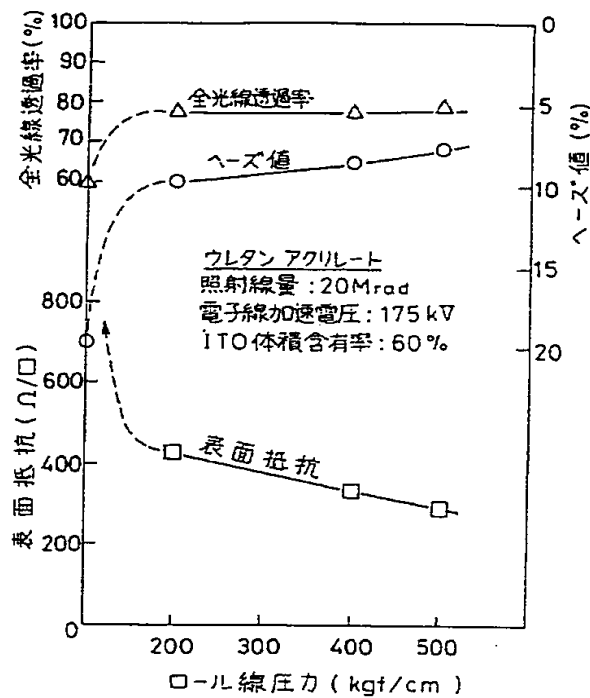
【図2】本発明方法により3種類のウレタンアクリレート系電子線硬化型インクを用いて形成したITO透明導電膜の光学的特性と電気的特性の測定結果を示すグラフである。

【図3】本発明方法により形成したウレタンアクリレート系のITO透明導電膜の光学的特性及び電気的特性と電子線照射量との関係を示すグラフである。

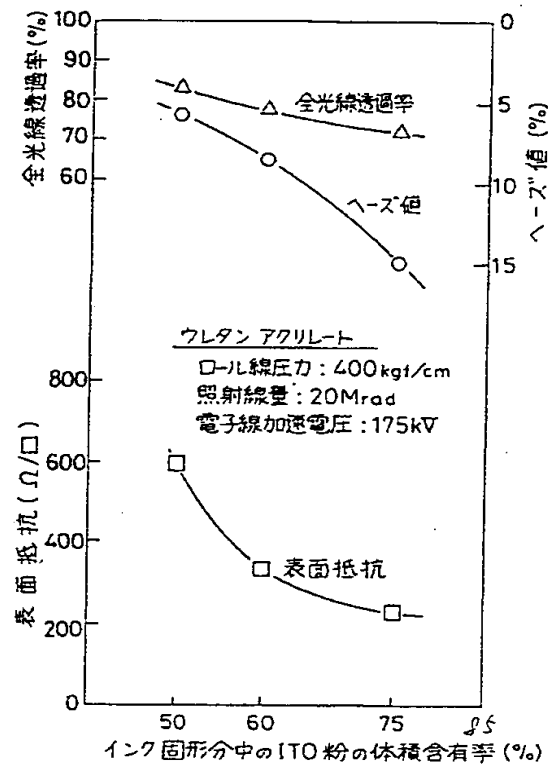
【図4】本発明方法により形成したエポキシアクリレート系のITO透明導電膜の光学的特性及び電気的特性と電子線照射量との関係を示すグラフである。

【図5】本発明方法により形成したITO透明導電膜の表面抵抗の経時変化の例を示したグラフである。

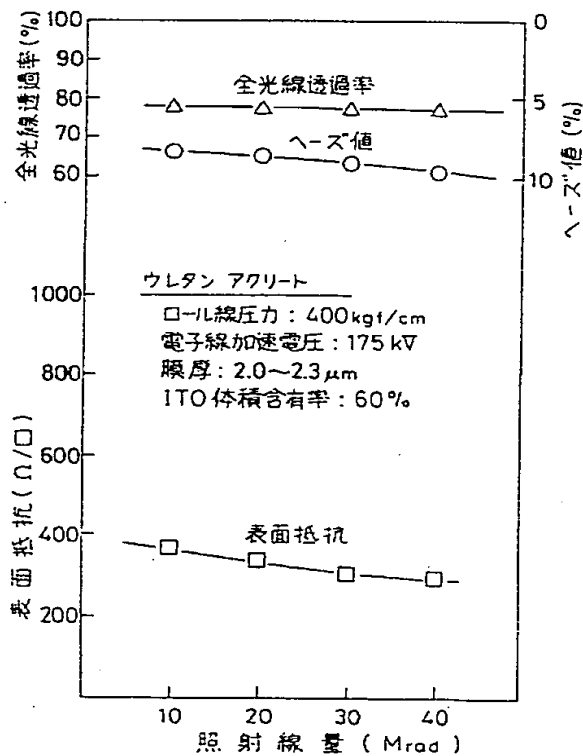
【図1】



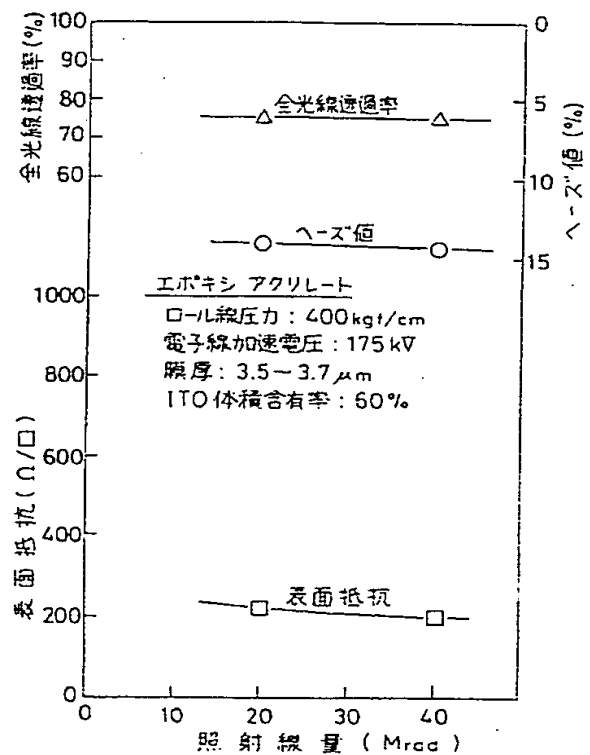
【図2】



【図3】



【図4】



【図 5】

